

リチウム二次電池用負極材料、それを用いた負極、この負極を用いたリチウム二次電池、及び負極材料の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用負極材料とその製造方法、この負極材料を用いた負極、この負極を用いたリチウム二次電池に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、移動体通信機器および携帯電子機器の主電源として利用されているリチウム二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度であるという特長を有する。現在、リチウム金属に代わる負極材料として、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な炭素材料を使用した電池が実用化に至っている。しかし、黒鉛に代表される炭素材料は吸蔵できるリチウムイオンの量に限界があり、その理論容量は $372\text{mAh/g}$ と、リチウム金属の理論容量の10%程度である。

[0003] そこで、リチウム二次電池の高容量化を図るため、炭素材料よりも理論容量の大きい負極材料として、珪素を含む材料が注目されている。珪素の理論容量は $4199\text{mAh/g}$ であり、黒鉛はもとより、リチウム金属よりも大きい。

[0004] しかしながら結晶状態の珪素は、充電時にリチウムイオンを吸蔵する際、膨張により最大で4.1倍の体積変化を起こす。この珪素を電極材料として用いると、体積変化による歪みを受けて珪素が微粉化し、電極構造が破壊される。そのため従来のリチウム二次電池と比較して充放電サイクル特性が著しく低い。加えて珪素自体の電子伝導度が低いため、従来のリチウム二次電池と比較して高負荷放電特性も著しく低い。さらには珪素に吸蔵されて還元されたリチウムの大半が酸素と激しく反応してリチウムと酸素との化合物を生成する。そのため、放電時に正極に戻れないリチウムイオンが増加し、不可逆容量が大きい。これにより電池容量が期待するほど大きくならない。

[0005] 上記課題に対し、合金材料の膨張と収縮時の割れを抑制し、充放電サイクル特性低下の主要因である集電ネットワークの劣化を改善する種々の方策が検討されている。例えば、米国特許第6090505号や特開2004-103340号公報では、負極材

料として組成が互いに異なる固相Aと固相Bとを含む構成が開示されている。固相Aの少なくとも一部は固相Bによって被覆されており、固相Aは珪素、スズ、亜鉛等を含み、固相Bは2A族元素、遷移元素、2B族元素、3B族元素、4B族元素等を含む合金材料である。ここで固相Aは、非晶質もしくは微結晶状態であることが好ましい。しかしこのような活物質のみで負極を構成した場合、実質的に不可逆容量を抑制することはできない。

[0006] またPCT公開公報第00/017949号には、材料粒子調整時の雰囲気をアルゴンガスなどに代表される不活性ガスとし、材料粒子の表面に薄く安定な珪素酸化物被膜やフッ化物被膜で被覆することが提案されている。これにより珪素材料中の酸素量が制御される。このような活物質では、珪素酸化物あるいはフッ化物で構成される被膜が薄いため、電池構成時にこの活物質と電解液との副反応が進行する。そのため不可逆容量の低減に対する効果が低い。

[0007] 特開平10-83834号公報には、負極表面に不可逆容量相当分のリチウム金属を貼り付ける方法が開示されている。またリチウム金属と負極とをリードを介して電氣的に接合させることでリチウム金属の溶け残りを防止する方法も開示されている。さらにリチウム金属を底部に設置することでリチウムイオンの吸蔵に要する時間を短縮する方法も提案されている。しかしこのような方法で上述した課題を解決するには、膨大な量のリチウム金属が必要であるため、現実的ではない。

#### 発明の開示

[0008] 本発明のリチウム二次電池用負極材料は、母材粒子が珪素を主体とするA相、または、遷移金属元素と珪素との金属間化合物からなるB相とA相との混合相からなる。この母材粒子は微結晶または非晶質である。この母材粒子の表面には炭素材料が付着しており、残りの表面には珪素酸化物を含む被膜が形成されている。また本発明のリチウム二次電池用負極材料の製造方法は、珪素を主体とするA相、または、遷移金属元素と珪素との金属間化合物からなるB相とA相との混合相からなり、微結晶または非晶質の領域からなる母材粒子を形成するステップと、この母材粒子の表面の少なくとも一部に炭素材料を付着するステップと、母材粒子の、表面の残りの部分を、珪素酸化物を含む被膜で被覆するステップとを有する。このような構造を有する

負極材料を適用したリチウム二次電池は、充放電サイクル特性が良好で、かつ不可逆容量が小さく、従来の炭素材料を負極材料に用いたリチウム二次電池より大幅に高容量である。

#### 図面の簡単な説明

[0009] [図1A]図1Aは本発明の実施の形態によるリチウム二次電池用負極材料の製造方法における第1ステップを示す概念図である。

[図1B]図1Bは本発明の実施の形態によるリチウム二次電池用負極材料の製造方法における第2ステップを示す概念図である。

[図1C]図1Cは本発明の実施の形態によるリチウム二次電池用負極材料の製造方法における第3ステップを示す概念図である。

[図1D]図1Dは本発明の実施の形態によるリチウム二次電池用負極材料の充放電後の状態を示す概念図である。

[図2A]図2Aはリチウム二次電池用負極材料の、本発明の実施の形態とは異なる製造方法における第1ステップを示す概念図である。

[図2B]図2Bはリチウム二次電池用負極材料の、本発明の実施の形態とは異なる製造方法における第2ステップを示す概念図である。

[図2C]図2Cはリチウム二次電池用負極材料の、本発明の実施の形態とは異なる製造方法における第3ステップを示す概念図である。

[図2D]図2Dは本発明の実施の形態とは異なる製造方法によるリチウム二次電池用負極材料の充放電後の状態を示す概念図である。

[図3]図3は本発明の実施の形態によるリチウム二次電池である角型電池の断面を示す斜視図である。

[図4]図4は本発明の実施の形態によるリチウム二次電池であるコイン型電池の概略断面図である。

#### 符号の説明

- [0010] 1 母材粒子  
2, 2A 炭素材料  
3, 3A 珪素酸化物を含む被膜

- 4 封口板
- 5, 5A 正極
- 6 正極リード
- 7, 7A 負極
- 8 負極リード
- 9, 9A セパレータ
- 10 枠体
- 11 金属ケース
- 12 負極端子
- 13 正極缶
- 14 負極缶
- 15 ガスケット

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明では、高容量であるが体積膨張の大きい珪素を含む材料を母材粒子とし、その表面の一部に導電性の高い炭素材料を付着させ、残りの表面に珪素酸化物を含む被膜で被覆する。この被膜は電池構成後に保護膜となり得る。
- [0012] まずこのような負極材料を得る製造方法について説明する。図1A～図1Dはこのような負極材料の製造方法の各ステップを説明する概念図である。
- [0013] 図1Aは第1ステップを経て形成された母材粒子1を示している。母材粒子1は、次のA相で構成されているか、あるいはA相とB相との混合相で構成されている。A相は珪素を主体とする相である。ここで「主体」とは、A相の充放電特性に影響を与えない程度の不純物が含まれている場合も本発明の範疇であることを意味する。B相は遷移金属元素と珪素との金属間化合物とからなる。第1ステップではA相、または、A相とB相との混合相で構成された母材粒子1を微結晶または非晶質とする。
- [0014] 第2ステップでは図1Bに示すように、母材粒子1の表面に炭素材料2を付着する。第3ステップでは図1Cに示すように、母材粒子1の表面の、炭素材料2を付着した以外の部分に珪素酸化物を含む被膜3を形成する。図1Dはリチウム二次電池構成後の、負極材料の充放電後の状態を示している。

- [0015] このようにして負極材料を製造すると、炭素材料2が母材粒子1の表面の一部に直接付着するため、導電性が確保される。また、図1Dに示すように、充放電後に炭素材料2が母材粒子1から剥離することが抑制される。さらに、母材粒子1の表面を、炭素材料2を付着した以外の部分に珪素酸化物を含む被膜3で被覆することにより、母材粒子1と空気や電解液との直接的な接触が防止される。そのため、リチウム二次電池の不可逆容量が低減される。
- [0016] また珪素を含む材料からなる母材粒子1の表面に炭素材料2を直接付着させて導電性を付与することにより母材粒子1の体積膨張が緩和される。この作用原理に関しては明らかでないが、炭素材料2の介在により母材粒子1の電子伝導性が大幅に向上し、リチウムイオンの吸蔵放出が円滑化したことと関連があると考えられる。なおこのような作用を出現させるためには、負極材料の粒子を図1Cに示すような形態にする必要がある。
- [0017] 図2A～図2Dは本発明の実施の形態とは異なるリチウム二次電池用負極材料の構成および製造方法についての概要を示す図である。図2Aは図1Aで示したのと同様の母材粒子1を示している。図2Bは母材粒子1の全表面に珪素酸化物を含む被膜3Aを被覆するステップを経た状態を示している。図2Cは珪素酸化物を含む被膜3の表面の一部に炭素材料2Aを付着させるステップを経た状態を示している。図2Dはこのようにして形成された負極材料をリチウム二次電池に適用して充放電した後の状態を示している。
- [0018] 図2Cに示す状態では炭素材料2Aが母材粒子1に直接付着していない。そのため、導電性が確保しにくい上、図2Dに示すように充放電後に炭素材料2Aが剥離しやすい。よって母材粒子1の全表面に電池構成後に保護膜となり得る珪素酸化物を含む被膜3Aを被覆しても、リチウム二次電池の充放電サイクル特性は向上しない。
- [0019] 図1Cに示すように、母材粒子1は炭素材料2のみではなく、珪素酸化物を含む被膜3によっても被覆されている必要がある。母材粒子1の表面は高活性なため、電池構成後に電解液と激しく副反応を起こして大きな不可逆容量を発生させる。このため、緻密でかつイオン伝導性を阻害しない被膜3を設ける必要がある。
- [0020] 母材粒子1を形成する珪素を含む材料としては、珪素を主体とするA相と、遷移金

属元素と珪素との金属間化合物からなるB相とからなることが望ましい。ここでB相を形成する遷移金属としては、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タングステン(W)などが挙げられる。これらの中でもTiとSiとの金属間化合物( $\text{TiSi}_2$  など)は電子伝導度が高いので好ましい。さらには母材粒子1が、A相とB相との少なくとも2相以上からなる粒子であれば、高容量化と体積膨張抑制とを両立させる観点から好ましい。

[0021] 母材粒子1を構成するA相やB相は、微結晶または非晶質の領域からなることが望ましい。すなわち母材粒子1がA相のみで構成されている場合にはA相が微結晶または非晶質の領域からなることが望ましい。母材粒子1がA相とB相とで構成されている場合にはA相、B相ともが微結晶または非晶質の領域からなることが望ましい。非晶質状態とは、CuK $\alpha$ 線を用いたX線回折分析において、材料の回折像(回折パターン)が結晶面に帰属される明確なピークを有さず、ブロードな回折像しか得られない状態を意味する。また、微結晶状態とは結晶子サイズが50nm以下である状態を意味する。これらの状態は透過電子顕微鏡(TEM)により直接観察できるが、X線回折分析で得られるピークの半価幅から、シェラー(Scherrer)の式を用いて求めることもできる。結晶子サイズが50nmより大きくなると、充放電時の体積変化に粒子の機械的強度が追従できずに粒子割れが起こる。これにより集電状態が低下して、充放電効率や充放電サイクル特性の低下を引き起こす傾向がある。

[0022] 母材粒子1に直接付着させる炭素材料2としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛質炭素や、アセチレンブラック(以下、ABと表記)、ケッチェンブラック(以下、KBと表記)などの非晶質炭素などが挙げられる。これらの中でもリチウムイオンを吸蔵放出できる黒鉛質の炭素材料は、負極材料の容量が向上する観点から好ましい。また母材粒子1どうしの電子伝導性を向上させる観点から、炭素材料2は、カーボンナノファイバやカーボンナノチューブ、気相法炭素繊維などの繊維状炭素材料を含んでいることが望ましい。ここで繊維状とは、長径と短径とのアスペクト比が10:1以上であることを意味する。

[0023] 被膜3は、酸素量に換算して珪素元素当たり0.05重量%以上5.0重量%以下で

あるのが好ましく、0.1重量%以上1.0重量%以下であることがより好ましい。被膜3が酸素量に換算して0.05重量%未満の場合、電池構成後の母材粒子1と電解液との副反応を抑制することが困難となり、不可逆容量が大きくなる。また逆に酸素量に換算して5.0重量%を超えると、母材粒子1へのイオン伝導性が大幅に低下するため、珪素酸化物を含む被膜3の酸素がリチウムイオンと反応する影響が大きくなり、不可逆容量が大きくなる。

[0024] 被膜3による母材粒子1の被覆度合は、炭素材料2の添加量を変化させることにより制御が可能である。炭素材料2の母材粒子1への付着形態は炭素材料2の形状に依存するものの、概して被膜3の生成形態と相反する関係がある。すなわち、炭素材料2の付着した部分には被膜3が生成しない。具体的に、被膜3の被覆量を酸素量に換算して上述の範囲にするためには、炭素材料2の付着量を1.9重量%以上18重量%以下に制御する。炭素材料2の付着量が1.9重量%未満の場合、被膜3が過多となり粒子間の導電性が低下する。逆に炭素材料2の付着量が18重量%を超える場合、被膜3が過少となり母材粒子1と電解液との副反応が増加する。

[0025] なお母材粒子1の比表面積は、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満だと電解液との接触面積が減少して充放電効率が低下し、 $20\text{m}^2/\text{g}$ を超えると電解液との反応性が過剰となって不可逆容量が増大する。また母材粒子1の平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましい。粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満だと表面積が大きいので電解液との反応性が過剰となって不可逆容量が増大する。 $10\mu\text{m}$ を超えると表面積が小さいので電解液との接触面積が減少して充放電効率が低下する。

[0026] 上述の第1ステップとして母材粒子1を形成する方法としては、ボールミルや、振動ミル装置、遊星ボールミルなどを用いた機械的粉碎混合により直接合成する方法(メカニカルアロイング法)などが挙げられる。中でも処理量の観点から、振動ミル装置を用いるのが最も好ましい。

[0027] 第2ステップとして、母材粒子1の表面の少なくとも一部に炭素材料2を付着する方法としては、以下の方法が挙げられる。すなわち、圧縮磨砕式微粉碎機を用い、母材粒子1と炭素材料2との間に主に圧縮力、磨砕力よりなる機械的エネルギーを作用

させる。これにより母材粒子1の表面に炭素材料2を圧延、付着させる。このようにメカノケミカル反応を用いた方法を適用することができる。具体的方法には、ハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、シートコンポーザ法、上述したメカニカルアロイング法などが挙げられる。この中でも振動ミル装置を用いたメカニカルアロイング法は、比較的活性が高い母材粒子1の表面で副反応を起こさせずに強固な界面を形成できる上、第1ステップと連続して処理できるという利点があるので、好ましい。振動ミル装置の一例は、中央化工機株式会社製の振動ボールミル装置FV-20型などが挙げられる。

[0028] 第3ステップとして、母材粒子1の表面の残りの部分に珪素酸化物を含む被膜3を形成させる方法としては、攪拌機能を有する密閉容器内で、徐々に酸素を導入する方法であればよい。特に材料に温度の制約がある場合、水冷ジャケットなどの放熱機構を有すると、材料の温度上昇が抑制され処理時間が短くなるのでさらに好ましい。具体的には振動乾燥機、混練機などを用いる方法が挙げられる。

[0029] 第1～第3ステップは、過剰な酸化を避ける観点から、不活性雰囲気中、あるいは不活性ガスを含む雰囲気中で行うのが好ましい。窒素は窒化珪素を生成する恐れがあるので、アルゴンガスを用いるのが好ましい。

[0030] 次に本発明の実施の形態によるリチウム二次電池の構成について詳細に説明する。図3は本発明の実施の形態によるリチウム二次電池としての角型電池の断面を示す斜視図である。

[0031] 正極5には正極リード6が接続され、負極7には負極リード8が接続されている。正極5と負極7とはセパレータ9を介して組み合わせられ、積層あるいは横断面が略楕円状になるように捲回されている。これらは角形の金属ケース11に挿入されている。正極リード6は金属ケース11と電氣的に接続された封口板4に接続されている。負極リード8は封口板4に付設された負極端子12に接続されている。負極端子12は封口板4から電氣的に絶縁されている。絶縁性の枠体10は、負極リード8が金属ケース11や封口板4と接続することを防ぐため、封口板4の下部に配置されている。さらに支持塩を有機溶剤に溶かして調製された電解液を注入した後、封口板4にて金属ケース11の開口部(図示せず)を封じることにより、角型のリチウム二次電池が形成されて



いる。

[0032] 図4は本発明の実施の形態によるリチウム二次電池としてのコイン型電池の概略断面図である。負極7Aは、セパレータ9A側の表面にリチウム箔を圧着されて用いられる。正極5Aと負極7Aとは主にポリプロピレン製の不織布からなる多孔性セパレータ9Aを介して積層されている。この積層体は、ガスケット15にて電氣的に絶縁された正極缶13と負極缶14とで挟持されている。そして支持塩を有機溶剤に溶かして調製された電解液を正極缶13と負極缶14との少なくともいずれかに注入した後、封口することにより、コイン型リチウム二次電池が形成されている。

[0033] 負極7、7Aは、上述した負極材料と結着剤とを含む。結着剤にはポリアクリル酸(以下、PAA)やスチレン-ブタジエン共重合体などが用いられる。負極7、7Aはこれ以外に、上述した負極材料に対し、導電剤と結着剤とを混合して構成してもよい。導電剤として、繊維状あるいは鱗片状の微小黒鉛やカーボンナノファイバ、カーボンブラックなどが適用可能である。結着剤として、PAAやポリイミドなどが適用可能である。これらの材料を水や有機溶剤を用いて混練した後、主に銅からなる金属箔上に混練物を塗布・乾燥し、必要に応じて圧延した後で所定の寸法に切断して用いることで負極7Aが得られる。あるいは、これら材料を水や有機溶剤を用いて混練法あるいはスプレードライ法などによる造粒後、所定の寸法のペレット状に成型し、乾燥して構成することで負極7Aが得られる。

[0034] 正極5、5Aは、正極材料(活物質)としてのリチウム複合酸化物と、結着剤と導電剤とを含む。活物質として、正極5には $\text{LiCoO}_2$ など、正極5Aには $\text{Li}_{0.55}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ などを用いる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFと表記)等のフッ素樹脂などが適用可能である。導電剤としてABやKBなどが適用可能である。これら材料を水や有機溶剤を用いて混練した後、主にアルミニウムからなる箔上に混練物を塗布・乾燥する。そしてこの中間物を圧延後に所定の寸法に切断する。このようにして正極5が得られる。正極5Aは、活物質と、微小黒鉛、カーボンブラックなどの導電剤と、結着剤とを水や有機溶剤を用いて混練法などによる造粒後、所定の寸法のペレット状に成型し、乾燥して構成する。

[0035] (実施の形態1)

以下に、本発明の効果を具体的な例を用いて説明する。まず図3に示す角型電池を用いた本発明の実施の形態1について説明する。最初にサンプルLE1の作製について説明する。

- [0036] 負極材料は以下のようにして合成した。珪素粉末とチタン粉末とを、元素モル比が94.4:5.6となるように混合した。この混合粉末1.2kgと直径1インチのステンレスボールを300kgとを振動ボールミル装置に投入した。そして装置内をアルゴンガスで置換し、振幅8mm、振動数1200rpmで60時間粉碎処理した。このようにしてSi-Ti(B相)とSi(A相)とからなる母材粒子1を得た。母材粒子1をTEMにて観察したところ、50nm以下の結晶子が全体の8割以上を占めることが確認された。B相とA相との重量比は、Tiが全て $\text{TiSi}_2$ を形成したと仮定すると、1:4であった。
- [0037] 次に炭素材料2であるABを密閉容器に入れ、180℃下で10時間真空乾燥後、密閉容器内の雰囲気アルゴンガスで置換した。そして、母材粒子1の仕込み珪素量に対して9.5重量%の乾燥後のABを、アルゴンガス雰囲気に保ったままの振動ボールミル装置に投入した。そして振幅8mm、振動数1200rpmで30分間運転し、炭素材料2の付着処理を行った。処理後、炭素材料2が付着した母材粒子1を、アルゴン雰囲気を保ったまま振動乾燥機に回収した。そして攪拌しながらアルゴン/酸素混合ガスを材料温度が100℃を越えないように1時間かけて断続的に導入した。このようにして母材粒子1の、炭素材料2が付着した以外の表面に珪素酸化物を含む被膜3を形成した(徐酸化処理)。被膜3における酸素量は珪素元素当たり0.2重量%であった。
- [0038] 次に負極7の作製方法について説明する。上記で得られた負極材料と、塊状黒鉛と、結着剤としてのPAAとをよく混合した。この混合物に、窒素バブリングを30分実施して溶解酸素を低減させたイオン交換水を加えて負極ペーストを得た。負極ペーストに含まれるこれら材料の重量比は、母材粒子1:塊状黒鉛:PAA=20:80:5とした。得られた負極ペーストを、厚さ15 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布した後、常圧60℃で15分間予備乾燥して負極7の粗製物を得た。この粗製物を圧延した後、さらに180℃で10時間真空乾燥して負極7を得た。なお負極7は、母材粒子1の徐酸化状態を保つよう、アルゴン雰囲気中で作製した。

[0039] 次に正極5の作製方法について説明する。正極材料である $\text{LiCoO}_2$ は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{CoCO}_3$ とを所定のモル比で混合し、 $950^\circ\text{C}$ で加熱して合成した。次に合成した $\text{LiCoO}_2$ を分級した。そして、100メッシュ以下の粒径の $\text{LiCoO}_2$ を用いた。この正極材料100重量部に対して、導電剤としてABを10重量部と、結着剤としてポリ4フッ化エチレンを8重量部と、適量の純水とを加え、十分に混合し、正極合剤ペーストを得た。このペーストをアルミニウム箔からなる集電体の両面に塗布し、乾燥し、圧延した後、所定の寸法に切断して正極5を得た。

[0040] 次に電池の作製手順について説明する。正極5にアルミニウム製の正極リード6を超音波溶接により取り付け、同様に負極7にも銅製の負極リード8を取り付けた。次いで、正極5、負極7の間にセパレータ9を介在させて積層し、積層物を扁平状に捲回して電極群を得た。セパレータ9には、正極5、負極7より幅が広い帯状のポリプロピレン製の多孔性フィルムを用いた。

[0041] 電極群は、その下にポリプロピレン製の絶縁板(図示せず)を配して、角形の金属ケース11に挿入し、電極群の上には枠体10を配した。そして負極リード8を封口板4の裏面に接続し、正極リード6を封口板4の中央に設けられている正極端子(図示せず)に接続した。その後、金属ケース11の開口部に封口板4を接合した。次いで封口板4に設けられている注液口から、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネートの混合溶媒(体積比1:3)に $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の $\text{LiPF}_6$ を溶解させた電解液を注入した。その後、注液口を封栓で密閉し、幅30mm、高さ48mm、厚さ5mm、設計電池容量1000mAhのサンプルLE1の電池を作製した。なお母材粒子1の徐酸化状態を保つよう、電池もまたアルゴン雰囲気中にて作製した。

[0042] また比較のためのサンプルLC1は、母材粒子1に炭素材料2を付着する処理を実施せず、単純に母材粒子1に炭素材料2を混合した。これ以外は、サンプルLE1と同様の電池を作製した。また比較のためのサンプルLC2は、サンプルLE1の作製において、母材粒子1に珪素酸化物を含む被膜3を被覆させた後に、炭素材料2を付着する処理を実施した。また、母材粒子1に付着する炭素材料2に鱗片状人造黒鉛を用いた。これ以外は、サンプルLE1と同様の電池を作製した。さらに、比較のためのサンプルLC3は、サンプルLE1の作製において、母材粒子1に珪素酸化物を含む

被膜3を被覆させなかった。母材粒子1に付着する炭素材料2に鱗片状人造黒鉛を用いた。また負極材料の調製、負極7の作製、電池作製のすべてのステップをアルゴン雰囲気下で行い、かつ各ステップ間もアルゴン雰囲気下で移動させた。これにより、実質的に珪素酸化物を含む被膜3を形成させなかった。これ以外は、サンプルLE1と同様の電池を作製した。

[0043] サンプルLE2～サンプルLE5の電池は、サンプルLE1の作製において、母材粒子1に付着する炭素材料2を変えた以外はサンプルLE1と同様にして作製した。炭素材料2として、サンプルLE2にはケッチェンブラックを、サンプルLE3には気相法炭素繊維を、サンプルLE4には鱗片状人造黒鉛を、サンプルLE5にはカーボンナノファイバを用いた。これらのサンプルを用いて炭素材料2の種類の影響を検討した。

[0044] サンプルLE6～サンプルLE11の電池は、サンプルLE4の作製において、母材粒子1に付着させる炭素材料2の量を変えた以外はサンプルLE4と同様にして作製した。これにより珪素酸化物を含む被膜3を珪素元素当たり酸素量としてそれぞれ0.05、0.1、1、2、5重量%とした。これらのサンプルを用いて被膜3の酸素量の影響を検討した。

[0045] サンプルLE12の電池は、サンプルLE4の作製において、母材粒子1をA相のみとした以外は、サンプルLE4と同様に作製した。一方、サンプルLE13～サンプルLE15は、サンプルLE4の作製において、母材粒子1におけるA相とB相との重量比を変えた以外は、サンプルLE4と同様の電池を作製した。ここで重量比はTiが全て $\text{TiSi}_2$ を形成したと仮定して設定した。A相とB相との重量比はそれぞれ、サンプルLE13では1:1、サンプルLE14では2:1、サンプルLE15では4:1とした。これらのサンプルを用いて母材粒子1の組成の影響を検討した。

[0046] サンプルLE16～サンプルLE19の電池は、サンプルLE4の作製において、B相を形成する遷移金属をTiからNi、Fe、Zr、Wに変えたこと以外は、サンプルLE4と同様に作製した。

[0047] 以上のようにして作製したサンプルを以下のようにして評価した。20℃に設定した恒温槽の中で、充電時は電流0.2C、終止電圧3.3V、放電時は電流2C、終止電圧2.0Vの条件で、各電池を定電流充放電した。ここで0.2Cとは5時間で設計容量

を充電する電流を意味し、2. 0Cとは0. 5時間で設計容量を放電する電流を意味する。初回の充電容量と初回の放電容量との差を不可逆容量とし、充電容量に対する不可逆容量の比率を不可逆率とした。

[0048] 次に充放電サイクル試験を行った。20℃に設定した恒温槽の中で、上記と同じ充放電条件で充放電を100サイクル繰り返した。このときの1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率を容量維持率とした。(表1)～(表4)に、各サンプルの諸元と評価結果とを示す。

[0049] [表1]

サンプル	元素比 Si:Ti	重量 組成 TiSi <sub>2</sub> :Si	炭素量 (wt%)	炭素付着 処理	徐酸化 処理	炭素 材料	不可 逆率 (%)	O/Si (wt%)	容量 維持率 (%)
LE1	94.4:5.6	1:4	9.5	あり	あり 炭素 付着後	AB	7.2	0.20	86
LE2						KB	6.9	0.20	82
LE3						炭素 繊維	7.8	0.30	91
LE4						鱗片状 黒鉛	6.4	0.20	92
LE5						カーボンナノ ファイバ	9.3	0.29	94
LC1				なし (混合のみ)	あり 炭素混合後	AB	13.2	7.12	71
LC2				あり	あり 炭素付着前	鱗片状 黒鉛	17.5	8.94	75
LC3					なし アルゴン 雰囲気保持		11.7	0.02	77

[0050] [表2]

サンプル	元素比 Si:Ti	重量 組成 TiSi <sub>2</sub> :Si	炭素量 (wt%)	炭素付着 処理	徐酸化 処理	炭素 材料	不可 逆率 (%)	O/Si (wt%)	容量 維持率 (%)
LE6	94.4:5.6	1:4	0.51	あり	あり 炭素 付着後	鱗片状 黒鉛	9.7	5.00	81
LE7			0.98				8.8	2.00	83
LE8			1.9				8.1	1.00	85
LE9			4.8				7.2	0.50	88
LE4			9.5				6.4	0.20	92
LE10			18				6.3	0.10	90
LE11			49				7.4	0.05	84

[0051] [表3]

サンプル	元素比 Si:Ti	重量 組成 TiSi <sub>2</sub> :Si	炭素量 (wt%)	炭素付着 処理	徐酸化 処理	炭素 材料	不可 逆率 (%)	O/Si (wt%)	容量 維持率 (%)
LE12	100:0	0:1	9.5	あり	あり 炭素 被覆後	鱗片状 黒鉛	6.1	0.18	90
LE4	94.4:5.6	1:4					6.4	0.20	92
LE13	85.1:14.9	1:1					7.6	0.24	92
LE14	79.4:20.6	2:1					8.3	0.37	92
LE15	74.5:25.5	4:1					9.5	0.49	94

[0052] [表4]

サンプル	元素比	組成	炭素量 (wt%)	炭素付着 処理	徐酸化 処理	炭素 材料	不可 逆率 (%)	O/Si (wt%)	容量 維持率 (%)
LE16	94.4:5.6	Si - Ni	9.5	あり	あり 炭素 付着後	鱗片状 黒鉛	6.5	0.41	90
LE17		Si - Fe					6.8	0.60	90
LE18		Si - Zr					6.3	0.32	91
LE19		Si - W					6.1	0.20	91

[0053] まず比較のために作製したサンプルLC1～サンプルLC3について説明する。サンプルLC1では、母材粒子1に炭素材料2を付着せず単に徐酸化処理のみを行い、その後炭素材料2を混合した。そのため、珪素元素に対する酸素量が7.12重量%に達した。その結果、電池の不可逆率は13.2%となり、電池容量が減少した。サンプルLC2では、母材粒子1を徐酸化処理した後に炭素材料2を付着させた。そのため、珪素元素に対する酸素量は8.94重量%に達し、サンプルLC1と同様に電池の不可逆率が17.5%と大きくなり、電池容量が大きく減少した。さらにサンプルLC3では、珪素酸化物を含む被膜3を形成させなかった。そのため、母材粒子1が電池構成後に電解液による腐食を受け、容量維持率が低下した。

[0054] これに対し、サンプルLE1～サンプルLE5はいずれも不可逆容量が小さくなり、さらに容量維持率が向上している。不可逆容量が小さくなったのは、炭素材料2の付着により、珪素元素に対する酸素量が低減されたためと考えられる。また容量維持率が向上したのは、珪素を含む材料の表面に炭素材料2を直接付着して導電性を付与することにより、母材粒子1の体積膨張が緩和されたためと考えられる。

[0055] サンプルLE4、サンプルLE6～サンプルLE11では、炭素材料2の量を変化させることにより被膜3の酸素量を変化させている。これらの評価結果である(表2)から、上記酸素量は珪素元素に対して0.1重量%以上1.0重量%以下であるのが好ましいことがわかる。すなわち、炭素材料2の付着量は1.9重量%以上18重量%以下が好ましい。酸素量が0.1重量%未満のサンプルLE11では、サンプルLE10に比べて不可逆率が増加している。これは付着した炭素材料2の増量により表面積が増加した影響と考えられる。また1.0重量%を超えたサンプルLE7では、容量維持率が85%未満に低下している。これは、付着した炭素材料2の減量により母材粒子1の体積膨張緩和の効果が減少した影響と考えられる。

[0056] サンプルLE4、サンプルLE12～サンプルLE15では、母材粒子1の組成を変えている。これらの評価結果である(表3)から、母材粒子1がA相のみのサンプルLE12より、A相およびB相からなるサンプルLE4、サンプルLE13～サンプルLE15の方が、容量維持率が向上している。これはB相の存在により、高容量化と体積膨張抑制とを両立させることができたためであると考えられる。また(表4)に示すように、この効果は

B相における遷移金属種をサンプルLE16～サンプルLE19のようにNi、Fe、Zr、Wとした場合でも同様である。

[0057] (実施の形態2)

本発明の実施の形態2では、図4に示すコイン型電池を構成して検討した結果を説明する。まずサンプルCE1の作製手順について説明する。

[0058] 負極7Aは以下のようにして作製した。実施の形態1におけるサンプルLE4と同様にして得られた負極材料と、導電剤であるAB、結着剤であるPAAを、固形分の重量比で82:20:10の割合で混合し電極合剤を調製した。この電極合剤を直径4mm、厚さ0.3mmのペレット状に成型し、200℃中で12時間乾燥した。このようにして負極7Aを得た。上述した負極7Aは、母材粒子1の徐酸化状態を保つよう、アルゴン雰囲気中で作製した。

[0059] 次に正極5Aの作製手順を説明する。二酸化マンガンを水酸化リチウムをモル比で2:1の割合で混合した後、空气中400℃で12時間焼成した。このようにして正極材料(活物質)である $\text{Li}_{0.55}\text{MnO}_2$ を得た。この正極材料と、導電剤であるAB、結着剤であるフッ素樹脂の水性ディスパージョンとを固形分の重量比で88:6:6の割合で混合した。この混合物を直径4mm、厚さ1.0mmのペレット状に成型した後、250℃中で12時間乾燥し、正極5Aを得た。

[0060] 以上のようにして得られた負極7Aと正極5Aを用いて電池を作製した。電池組み立て時には負極7Aをリチウム金属と合金化させた。具体的には、負極7Aの表面(セパレータ9Aを配置する側)にリチウム箔を圧着し、電解液の存在下でリチウムを吸蔵させた。このようにして電気化学的にリチウム合金を作った。このようにリチウムと合金化した負極7Aと正極5Aとの間に、ポリプロピレン製の不織布からなるセパレータ9Aを配した。リチウム箔の量は、不可逆容量を考慮の上、深放電時すなわち電池の閉回路電圧を0Vまで放電させた時の初回放電容量が7.0mAhとなり、正極5A、負極7Aのリチウムに対する電位がいずれも+2.0Vになるように設定した。正極5Aと負極7Aの、それぞれのリチウムに対する電位が等しくなった時に電池としての電圧は0Vとなるが、正極5Aのリチウムに対する電位が+2.0Vより卑になると正極5Aの劣化が大きくなる。そのため上記のようにリチウム箔の量を設定した。具体的には、正極5



Aを41.3mg、負極7Aを4.6mg、リチウム箔を $4.0 \times 10^{-9} \text{m}^3$ とした。

- [0061] 電解質には有機溶媒として、体積比でプロピレンカーボネート:EC:ジメトキシエタン=1:1:1の混合溶媒を用いた。また支持塩として $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を $1 \times 10^{-3} \text{mol/m}^3$ の比率でこの混合溶媒に溶解した。このように調製した電解液を用いた。正極缶13、負極缶14及びガスケット15からなる電池容器内には $15 \times 10^{-9} \text{m}^3$ の電解液を充填した。
- [0062] 最後に正極缶13をかきめてガスケット15を変形、圧縮することによりサンプルCE1の電池を作製した。なお電池は、母材粒子1の徐酸化状態を保つよう、アルゴン雰囲気気中にて作製した。
- [0063] サンプルCE2、サンプルCE3の電池は、正極材料を変えた以外はサンプルCE1と同様に作製した。サンプルCE2に用いた $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ は、二酸化マンガんと水酸化リチウムとをモル比で1:0.8の割合で混合した後、空气中500℃で6時間焼成することで得た。サンプルCE3に用いた $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ は炭酸マンガんと水酸化リチウムとをモル比で2:1の割合で混合した後、空气中345℃で32時間焼成することで得た。
- [0064] また比較のためのサンプルCC1は、母材粒子1に炭素材料2を付着する処理を実施せず、単純に母材粒子1に炭素材料2を混合した。これ以外は、サンプルCE1と同様の電池を作製した。比較のためのサンプルCC2～サンプルCC4はそれぞれ、サンプルCE1～サンプルCE3の作製において、母材粒子1に珪素酸化物を含む被膜3を被覆させた後に、炭素材料2を付着する処理を実施した。これ以外はサンプルCE1～サンプルCE3と同様にして電池を作製した。比較のためのサンプルCC5は、サンプルCE1の作製において、負極材料の調製、負極7Aの作製、電池作製のすべてのステップをアルゴン雰囲気下で行い、かつ各ステップ間もアルゴン雰囲気下で移動させた。これにより、実質的に珪素酸化物を含む被膜3を形成させなかった。これ以外は、サンプルCE1と同様の電池を作製した。
- [0065] 以上のようにして作製したサンプルを以下のようにして評価した。20℃に設定した恒温槽の中で、充電電流、放電電流とも0.05C、充電終止電圧3.0V、放電終止電圧2.0Vの条件で、各電池を定電流充放電した。ここで0.05Cとは20時間で設計容量を充電あるいは放電する電流を意味する。貼り付けたリチウム金属の容量と初

回の放電容量との差を不可逆容量とし、貼り付けたリチウム金属の容量に対する不可逆容量の比率を不可逆率とした。

[0066] 次に充放電サイクル試験を行った。20℃に設定した恒温槽の中で、上記と同じ充放電条件で充放電を100サイクル繰り返した。このときの1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率を容量維持率とした。(表5)に、各サンプルの諸元と評価結果とを示す。

[0067] [表5]

サンプル	元素比 Si:Ti	正極 材料	炭素量 (wt%)	炭素付着 処理	徐酸化 処理	炭素 材料	不可 逆率 (%)	O/Si (wt%)	容量 維持率 (%)
CE1	94.4:5.6	Li <sub>0.55</sub> MnO <sub>2</sub>	9.5	あり	あり 炭素 付着後	鱗片状 黒鉛	7.2	0.20	86
CE2		Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>					7.3		85
CE3		Li <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>9</sub>					7.2		88
CC1		Li <sub>0.55</sub> MnO <sub>2</sub>		なし (混合のみ)	あり 炭素混合後		13.2	7.04	71
CC2				あり	あり 炭素付着前		17.5	8.94	75
CC3		Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>					17.7		74
CC4		Li <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>9</sub>					17.6		76
CC5		Li <sub>0.55</sub> MnO <sub>2</sub>					なし アルゴン 雰囲気保持	11.7	0.02

[0068] サンプルCE1～サンプルCE3とサンプルCC2～サンプルCC4との比較からは、コイン型電池においても、実施の形態1と同様の効果が得られていることがわかる。すなわち、珪素酸化物を含む被膜3を形成する前に炭素材料2を付着する処理を実施することにより、珪素元素に対する酸素量が低減し不可逆率が低減される。さらに、導電性が付与されることにより母材粒子1の体積膨張が緩和され容量維持率が向上している。またサンプルCE1とサンプルCC1との比較により、母材粒子1に炭素材料2を付着処理することが不可逆率低減のために必要であることがわかる。さらにサンプルCE1とサンプルCC5との比較により、炭素材料2を付着させた後に被膜3を生成

させることが容量維持率の向上のために必要であることがわかる。これらも実施の形態1の結果と同様である。

- [0069] なお、実施の形態1、2では電解質として有機電解液を用いているが、これらの有機電解液をゲル化剤でゲル化した電解質や無機材料や有機材料で構成された固体電解質を用いてもよい。また電池の形状は特に限定されない。角型電池やコイン型以外に、長尺電極を捲回した電極群を有する円筒型電池や薄型電極積層して構成された扁平電池に適用してもよい。

#### 産業上の利用可能性

- [0070] 本発明によれば、高容量負極材料を活用したリチウム二次電池用負極において、不可逆容量の増加を抑制しつつ充放電サイクル特性を向上することができる。この負極はあらゆる用途のリチウム二次電池に展開し利用することができる。

## 請求の範囲

- [1] リチウムイオンを吸蔵放出可能なリチウム二次電池用負極材料であって、  
珪素を主体とするA相と、遷移金属元素と珪素との金属間化合物からなるB相と前記A相との混合相のいずれかを含み、前記A相、前記混合相は、微結晶と非晶質とのいずれかである母材粒子と、  
前記母材粒子の表面の一部に付着した炭素材料と、  
前記母材粒子の、前記炭素材料が付着した以外の表面に形成され、珪素酸化物を含む被膜と、を備えた、  
リチウム二次電池用負極材料。
- [2] 前記炭素材料がリチウムイオンを吸蔵放出可能な黒鉛質である、  
請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [3] 前記炭素材料が繊維状である、  
請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [4] 前記被膜の量が、酸素量に換算して珪素元素当たり0.1重量%以上1.0重量%以下である、  
請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [5] 前記炭素材料の付着量が1.9%以上18重量%以下である、  
請求項1記載のリチウム二次電池用負極材料。
- [6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の負極材料を含む、  
リチウム二次電池用負極。
- [7] 請求項6に記載の負極と、  
リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極と、  
前記負極と前記正極との間に介在する電解質と、を備えた、  
リチウム二次電池。
- [8] リチウムイオンを吸蔵放出可能なリチウム二次電池用負極材料の製造方法であって、  
、  
A)珪素を主体とするA相と、遷移金属元素と珪素との金属間化合物からなるB相と前記A相との混合相とのいずれかを含み、前記A相、前記混合相は微結晶と非晶質

とのいずれかである母材粒子を形成するステップと、

B)前記母材粒子の表面の少なくとも一部に炭素材料を付着させるステップと、

C)前記母材粒子の、前記炭素材料が付着した以外の表面を、珪素酸化物を含む被膜で被覆するステップと、を備えた、

リチウム二次電池用負極材料の製造方法。

[9] 前記Aステップが、振動ミル装置を用いて行われる、

請求項8記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

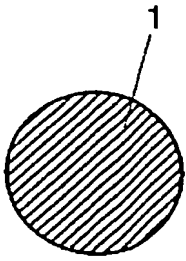
[10] 前記Aステップと前記Bステップとが、振動ミル装置を用いて連続的に行われる、

請求項8記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

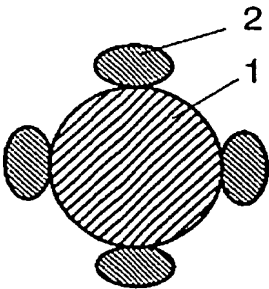
## 要 約 書

リチウム二次電池用負極材料は、母材粒子が珪素を主体とするA相、または、遷移金属元素と珪素との金属間化合物からなるB相とA相との混合相とのいずれかを含む。このA相や混合相は微結晶または非晶質である。この母材粒子の表面には炭素材料が付着しており、残りの表面には珪素酸化物を含む被膜が形成されている。

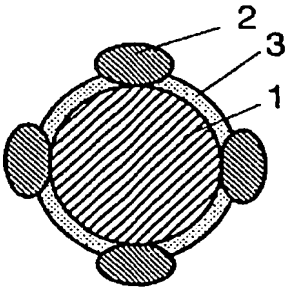
[図1A]



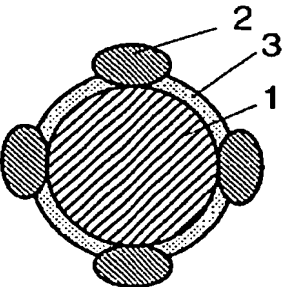
[図1B]



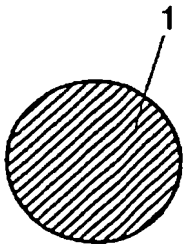
[図1C]



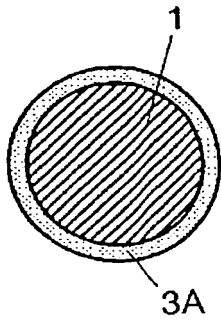
[図1D]



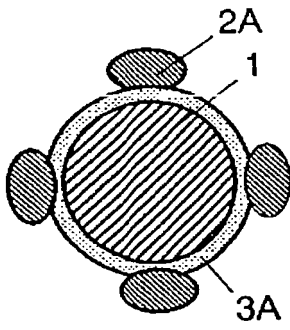
[図2A]



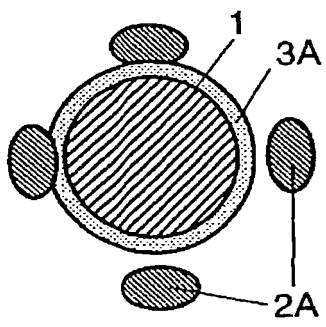
[図2B]



[図2C]

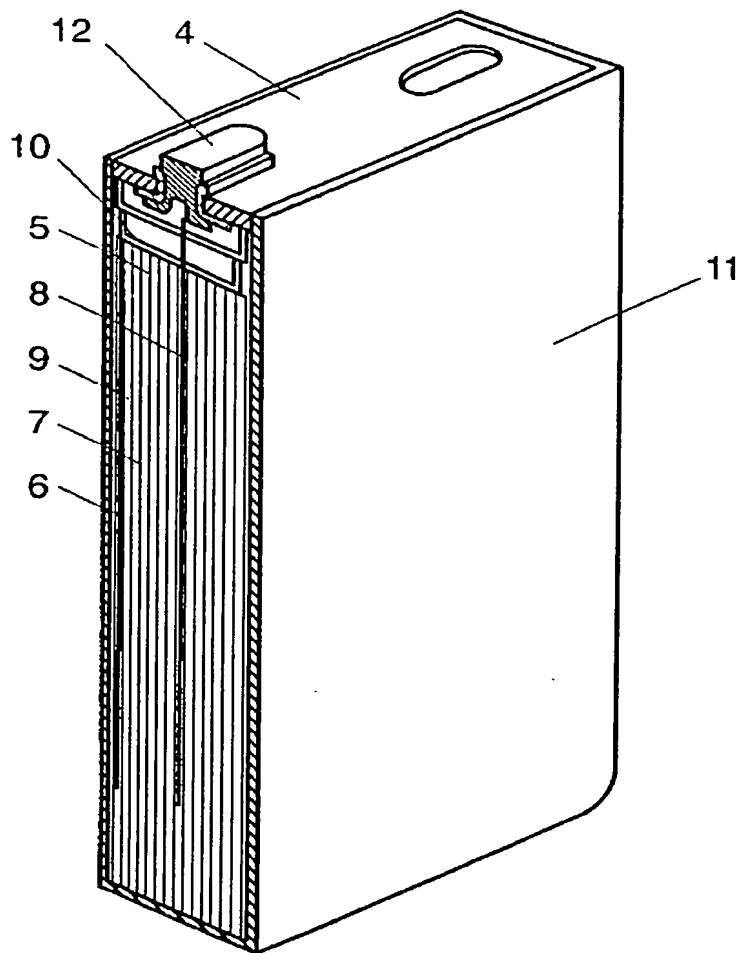


[図2D]

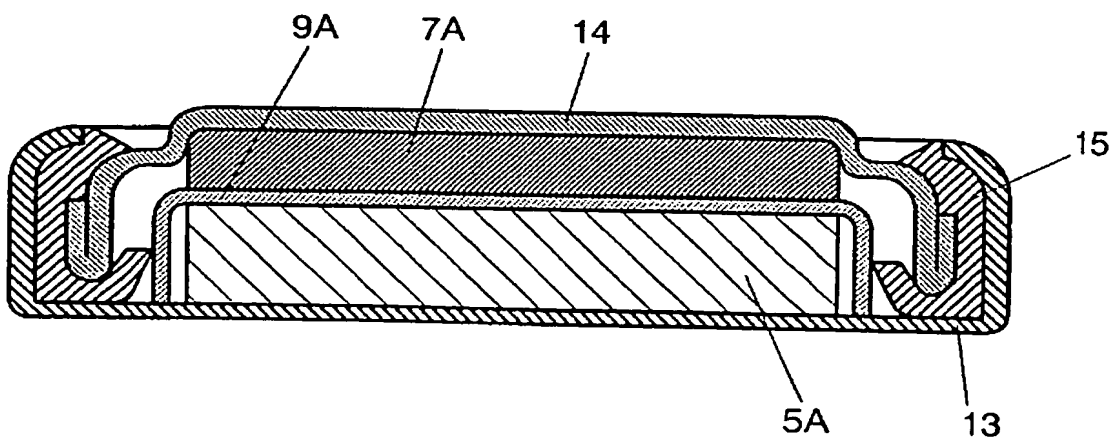




[図3]



[図4]



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**